

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

=> s de3621209/pn

L4 1 DE3621209/PN

=> d ab

DE3621209/PN

L4 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX COPYRIGHT 2001 DERWENT INFORMATION LTD

AB DE 3621209 A UPAB: 19930922

Electroluminescent ZnS powder with a grainsize of 0.1-2.5 micrometer contains between 0.1 and 1 wt.% of Mn, pref. 0.4 The grains have a surface-layer of copper-sulphide, pref. 0.05 wt.%. This layer also contains Ag equiv. with 2 - 12% of the Cu by weight, pref. 5-10%. The grains are coated by a treatment in a watery soln. of Cu-nitrate and Ag-nitrate in a weight ratio of between 88:12 and 98:2, pref. of 92:8. The powder is dispersed in a, pref. organic e.g. nitrocellulose, dielectric binder. The mixture also contains excess sulphur equiv. to 1 -10% of the ZnS powder by weight, pref. 2 - 6 wt.%.

A display is mfd., see fig.1, by depositing a layer of the material on an electrically non-conducting transparent substrate 11, pref. soda-lime or borosilicate glass, on one side which has transparent conductive stripes 14 pref. consisting of Sn-or SnIn-oxide. The electroluminescent layer is 15 - 40 micro-meter thick, pref. 25, and forms parallel stripes at an angle, pref of 90 deg., to the glass electrode pattern. On top of these stripes 15 are conductive electrodes 17, pref. of Al. The pitch of these electrodes is pref. 0.25mm. After this construction has been mfd. it is formed by passing a sufficiently high current through it.

USE/ADVANTAGE - The addition of Mn to the ZnS makes it emit yellow/orange light. The presence of Ag prevents the forming process from continuing during use and thereby reducing the efficiency. The presence of excess S avoids degradation of the phosphor by chemical processes.

/2

AL

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
11 DE 3621 209 A1

21 Aktenzeichen: P 36 21 209.1  
22 Anmeldetag: 25. 6. 86  
43 Offenlegungstag: 8. 1. 87

51 Int. Cl. 4:  
C 09 K 11/02  
C 09 K 11/08  
G 09 F 13/22  
H 05 B 33/14  
H 05 B 33/20  
H 05 B 33/28  
H 05 B 33/10

DE 3621 209 A1

AL

30 Unionspriorität: 32 33 31  
03.07.85 US 752,317

71 Anmelder:  
Cherry Electrical Products Corp., Waukegan, Ill., US

74 Vertreter:  
Fleuchaus, L., Dipl.-Ing., 8000 München; Wehser, W.,  
Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 3000 Hannover

72 Erfinder:  
Glaser, David, El Paso, Tex., US

Vorlage	Ablage	31527N
Hauptkassett		
Eing.: 14. JUL 2000		
PA. Dr. Peter Fiebling		
Bearb.:	Vorgelegt.	

54 Elektrolumineszenz-Anzeige und phosphoreszierendes Material dafür

Zur Erhöhung der nutzbaren Lebensdauer von Elektrolumineszenz-Anzeigefeldern mit einem Phosphor aus  $ZnS:Mn$ -Pulver, das mit Kupfersulfid überzogen und in einem organischen dielektrischen Binder enthalten ist, wird in den Kupfersulfidüberzug des Phosphorpulvers Silber in einem Umfang von 2 bis 12 Gew.-% des Kupfers im Kupfersulfidüberzug beigegeben. Eine weitere und davon unabhängige Verbesserung wird durch Zugabe von elementarem Schwefel in das dielektrische Bindemittel erreicht, und zwar in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% der Phosphorteilchen. Die Zusätze können unabhängig voneinander beigegeben werden oder vorzugsweise zusammen. Herstellverfahren für derartige Phosphore sind ebenfalls angegeben.

DE 3621 209 A1

2764

## Patentansprüche

1. Phosphoreszenzstoff für eine Elektrolumineszenz-Anzeige, in dem enthalten sind:
  - (a) Phosphorteilchen einer Größe von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2,5 Mikrometer, in denen Zinksulfid mit einem Gehalt von ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 Gew.% Mangan enthalten ist;
  - (b) ein Überzug aus Kupfersulfid auf den Phosphorteilchen; und
  - (c) ein dielektrisches Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Kupfersulfidüberzug der Phosphorteilchen ein Zusatz von ungefähr 2 bis ungefähr 12 Gew.% Silber enthalten ist, bezogen auf Kupfer im Überzug des Kupfersulfids auf den Phosphorteilchen.
2. Phosphoreszenzstoff für eine Elektrolumineszenz-Anzeige, in dem enthalten sind:
  - (a) Phosphorteilchen mit einer Größe von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2,5 Mikrometer, in denen Zinksulfid mit einem Gehalt von ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 Gew.% Mangan enthalten ist;
  - (b) ein Überzug aus Kupfersulfid auf den Phosphorteilchen; und
  - (c) ein dielektrisches Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß in dem dielektrischen Bindemittel ein Zusatz von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.% aus elementarem Schwefel enthalten ist, bezogen auf das Gewicht der Phosphorteilchen.
3. Stoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphorteilchen ungefähr 0,05 Gew.% Kupfer enthalten.
4. Stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Phosphor ungefähr 0,4% Mangan enthält.
5. Stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das dielektrische Bindemittel organisch ist.
6. Stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das dielektrische Bindemittel Nitrozellulose ist.
7. Stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge von Silber im Kupfersulfidüberzug der Phosphorteilchen ungefähr 5 bis 10 Gew.% des Kupfers im Kupfersulfidüberzug der Phosphorteilchen ausmacht.
8. Stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge von Silber im Kupfersulfidüberzug der Phosphorteilchen ungefähr 8 Gew.% von Kupfer im Kupfersulfidüberzug der Phosphorteilchen ausmacht.
9. Stoff nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge von Schwefel ungefähr 2 bis 6 Gew.% der Phosphorteilchen ausmacht.
10. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld, in dem enthalten sind:
  - (1) ein durchsichtiges ebenes elektrisch nicht leitendes Substrat (11);
  - (2) eine Vielzahl von untereinander parallelen, durchsichtigen, elektrisch leitenden Anoden (14), die auf einer Seite des durchsichtigen elektrisch nicht leitenden Substrats (11) aufgebracht sind;
  - (3) eine phosphoreszierende Schicht mit einer Dicke von ungefähr 15 bis ungefähr 40 Mikrometer, die aus einer Vielzahl von untereinander parallelen Phosphorelementen (15) besteht, die auf eine Seite des durchsichtigen elektrisch nicht leitenden Substrats (11) über den durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden (14) aufgebracht sind und die schief zu den durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden verlaufen; und
  - (4) eine Vielzahl von untereinander parallelen elektrisch leitenden Kathoden (17), wobei jede Kathode auf ein Phosphorelement aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphoreszenzschicht (15) aus einem Phosphoreszenzstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 9 besteht.
11. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Phosphoreszenzschicht (15) eine Dicke von ungefähr 25 Mikrometer aufweist.
12. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß das durchsichtige flache elektrisch nicht leitende Substrat aus Glas besteht.
13. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach Anspruch 12, daß das Substrat aus Natriumkalkglas besteht.
14. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Borosilikatglas besteht.
15. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden aus Zinnoxid bestehen.
16. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die durchsichtigen elektrisch leitfähigen Anoden aus Indium-Zinnoxid bestehen.
17. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden (17) aus Aluminium bestehen.
18. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach einem der Ansprüche 12 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Kathoden (17) die Anoden (14) in einer Richtung überlappen, die senkrecht zu den Anoden liegt.
19. Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die Anoden (14) und die Kathoden (17) jeweils einen Mittenabstand von ungefähr 0,25 Millimeter aufweisen.
20. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefelds, in dem die Schritte enthalten sind:
  - (1) Auftragen einer Vielzahl von untereinander parallelen durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden (14) auf eine Seite eines durchsichtigen elektrisch nicht leitenden Substrats (11);
  - (2) Herstellen eines homogenen Pulvers aus Zinksulfidkristallen mit einem Gehalt von ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 Gew.% Mangan, um Kristallkörner mit einer Größe zwischen 0,1 und 2,5 Mikrometern zu erhalten;
  - (3) Dispergieren der Kristallkörner in einer wässrigen Lösung aus Kupfernitrat, um an der Oberfläche Zink durch Kupfer zu ersetzen, um Zinksulfid : Manganteilchen zu erhalten, die mit Kupfersulfid überzogen sind;
  - (4) Mischen eines dielektrischen Bindemittels mit einer ausreichenden Menge eines Verdünners, um das dielektrische Bindemittel mit einer Viskosität zu erhalten, die es ermöglicht, eine Mischung aus dem dielektrischen Bindemittel, dem Verdünnern und den Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem

Kupfersulfidüberzug auf das durchsichtige elektrisch nicht leitende Substrat (11) aufzutragen;  
 (5) Mischen der Mischung aus dielektrischen Bindemittel und Verdünner mit den Zinksulfid : Manganteilchen, die einen Kupfersulfidüberzug aufweisen;  
 (6) Auftragen der den Mischung aus dielektrischen Bindemittel, Verdünner und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug auf das durchsichtige elektrisch nicht leitende Substrat über die parallelen elektrisch leitenden Anoden (14) und in Streifen, die untereinander parallel aber schräg zum Winkel der parallelen durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden verlaufen;  
 (7) Verdampfen des Verdünners aus der Mischung aus dielektrischem Bindemittel, Verdünner und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug, um eine Reihe von Streifen aus dielektrischem Bindemittel und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug zurückzulassen;  
 (8) Auftragen von Kathoden, wobei eine Kathode über jeden Streifen aus dielektrischem Bindemittel und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug liegt; und Anlegen eines ausreichenden Formierstrom durch die Kathoden, die Mischung aus dielektrischem Bindemittel und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug und die Anoden, um Teile der Streifen aus organischem dielektrischem Bindemittel und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug in eine Matrix aus elektrolumineszenten Pixeln umzuwandeln, dadurch gekennzeichnet, daß der wässrigen Lösung von Kupfernitrat eine ausreichende Menge von Silbernitrat zugesetzt wird, um dem Kupfersulfidüberzug der Phosphorteilchen Silber in einer Menge von ungefähr 2 bis ungefähr 12 Gew.% von Kupfer im Kupfersulfidüberzug der Phosphorteilchen zuzusetzen.  
 21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Salzlösung Kupfernitrat und Silbernitrat in einem Verhältnis enthält, daß die Kupfer- und Silberionen ein Gewichtsverhältnis von 88 : 12 bis 98 : 2 aufweisen.  
 22. Verfahren nach Anspruch 20 oder 21, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung Kupfernitrat und Silbernitrat in einem solchen Verhältnis enthält, daß die Kupfer- und Silberionen ein Gewichtsverhältnis im Bereich von 95 : 5 bis 90 : 10 aufweisen.  
 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 20 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die wässrige Lösung Kupfernitrat und Silbernitrat in einem solchen Verhältnis enthält, daß die Kupfer und Silberionen ein Gewichtsverhältnis von ungefähr 92 : 8 aufweisen.  
 24. Verfahren zur Herstellung eines Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeldes nach dem Oberbegriff von Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß dem Verdünner für das organische dielektrische Bindemittel ein Zusatz von elementarem Schwefel in einer Menge beigegeben wird, die ausreicht, um ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.% elementaren Schwefel im dielektrischen Bindemittel einzubauen.  
 25. Verfahren nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge an elementarem Schwefel im Verdünner ausreicht, um zwischen 2 bis 6 Gew.% des Bindemittels zu ergeben.  
 26. Verfahren nach Anspruch 24 oder 25, dadurch

gekennzeichnet, daß die Menge an elementarem Schwefel im Verdünner ausreicht, um den Verdünner mit gelöstem Schwefel zu sättigen, bevor das dielektrische Bindemittel mit dem Verdünner gemischt wird.

### Beschreibung

Diese Erfindung betrifft ein phosphoreszierendes Material für eine Elektrolumineszenz-Anzeige nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1, eine damit aufgebaute Elektrolumineszenz-Anzeige und ein Verfahren zu deren Herstellung. Im einzelnen bezieht sich die Erfindung auf Verbesserungen in der Zusammensetzung der Phosphoreszenzschicht eines Elektrolumineszenz-Anzeigefeldes mit einem Phosphor aus Zinksulfidstaub, beispielsweise ein Matrixanzeigefeld oder ein segmentiertes Anzeigefeld, wobei ein derartiges Feld hauptsächlich für den Gleichstrombetrieb vorgesehen ist; die Erfindung ist aber auch bei Anzeigefeldern anwendbar, die im Wechselstrombetrieb arbeiten sollen.

Unter Elektrolumineszenz wird die Emission von Licht durch einen kristallinen Phosphor bei der Anwendung eines elektrischen Feldes verstanden. Ein häufig verwendetes Phosphormaterial ist Zinksulfid, das durch die Einführung von weniger als einem Mol-Prozent verschiedener Elemente in seine Gitterstruktur aktiviert wird, beispielsweise durch Mangan. Wenn ein derartiges Material dem Einfluß eines elektrischen Feldes mit genügender Stärke ausgesetzt wird, sendet es Licht mit einer Farbe aus, die charakteristisch für die Zusammensetzung des Phosphors ist. Mit Mangan aktiviertes Zinksulfid (das als Zinksulfid : Mangan oder  $\text{ZnS}:\text{Mn}$ -Phosphor bezeichnet wird) erzeugt ein angenehmes gelblich-oranges Licht, das ein Mittenwellenlänge von 585 Nanometer aufweist.

$\text{ZnS}:\text{Mn}$ -Phosphore zeichnen sich durch eine hohe Leuchtdichte, einen hohen Leuchtwirkungsgrad, ein hohes Diskriminationsverhältnis und eine lange Lebensdauer aus. Unter Leuchtdichte wird die Helligkeit oder die Lichtintensität verstanden, die üblicherweise in Lambert gemessen wird, d. h. Candela pro  $\pi$  mal  $\text{cm}^2$  oder in Foot-Lambert, d. h. Candela pro  $\pi$  mal Quadratfuß. Der Leuchtwirkungsgrad bezeichnet das erzeugte Licht verglichen mit der von dem Gerät verbrauchten Leistung und wird üblicherweise in Lumen pro Watt gemessen. Das Diskriminationsverhältnis ist das Verhältnis der Leuchtdichte im eingeschalteten Zustand zur Leuchtdichte im ausgeschalteten Zustand.

Wenn das Mangan durch andere Materialien, wie beispielsweise Kupfer oder alkalische Erden als Aktivator ersetzt wird, ergibt sich ein weiterer Farbbereich und ebenso, wenn das Zinksulfid durch andere ähnliche phosphoreszierende Stoffe ersetzt oder ergänzt wird, wie beispielsweise Zinkselenid.

Phosphormaterialien können in einer Vielzahl von elektrolumineszenten Anordnungen eingebaut werden, um zahlreiche verschiedene Funktionen zu erfüllen. In vielen Elektrolumineszenz-Geräten besteht die Elektrolumineszenz-Anzeige aus einem Feld, das in eine Matrix von individuell aktivierten Bildpunkten (Pixel) aufgeteilt ist.

Die Elektrolumineszenz-Geräte zerfallen in zwei Hauptgruppen, die mit Wechselstrom bzw. mit Gleichstrom betrieben werden sollen. Bei Gleichstromanordnungen wandern Elektronen aus einem äußeren Schaltkreis durch die Pixel des Anzeigefeldes. Bei Wechselstromanordnungen sind die Pixel kapazitiv an den äußeren

ren Stromkreis gekoppelt.

Elektrolumineszenz-Geräte werden außerdem entweder mit einem Phosphorpulver oder mit einem dünnen Film eines Phosphors hergestellt. Zur Darstellung von Pulverphosphoren werden Pulverphosphorkristalle mit der geeigneten Korngröße ausgefällt, das Pulver in einem lackähnlichen Träger verteilt und die Suspension auf ein Substrat aufgebracht, beispielsweise durch Aufsprühen, durch Siebdruck oder durch Auftragen mit einem Messer. Dünne Phosphorfilme werden durch Kondensation von evaporierten Stoffen hergestellt, beispielsweise durch Vakuumaufdampfvorgänge, Kathodenzerstäubung oder durch chemische Gasphasenabscheidung (CVD).

Für die vorliegende Erfindung ergeben sich besonders gute Anwendungsmöglichkeiten in zwei Konfigurationen, nämlich elektrolumineszenten Matrizen mit Phosphorpulvern und segmentierten Anzeigefeldern, die im Gleichstrombetrieb arbeiten sollen. Matrixanzeigefelder können für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt werden und kommen allgemein als Ersatz für Elektronenstrahlröhren (CRT) in Frage, und zwar auf allen deren Anwendungsgebieten. Beispielsweise können Matrixanzeigefelder für Anwendungen wie Oszilloskope, Fernsehgeräte und Rechnermonitore eingesetzt werden. Eine besonders vorteilhafte Anwendung des Matrixanzeigefeldes besteht als Monitor für einen Mikrocomputer oder einen Personalcomputer. Wenn dort ein Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld eine CRT ersetzt, wird der Personalcomputer kompakter und kann leichter getragen werden.

Segmentierte Anzeigefelder sind beispielsweise als alphanumerische Anzeigen in Geräten nützlich wie beispielsweise Digitaluhren, Taschenrechner oder die Anzeigen für Preis, abgegebene Menge und zu zahlende Summe bei Kraftstoffpumpen.

Die Verwendung von Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeldern als Monitore für Personalcomputer oder verschiedene andere Anwendungen ist bekannt. Elektrolumineszente Anzeigefelder unterliegen jedoch nach einer gewissen Einsatzzeit verschiedenen Abnutzungserscheinungen, so daß die Felder rechtzeitig ersetzt werden müssen.

Die vorliegende Erfindung stellt sich daher die Aufgabe, ein Elektrolumineszenzmaterial zur Verwendung in Elektrolumineszenzanzeigefeldern anzugeben, das eine längere Lebensdauer aufweist; außerdem soll eine Elektrolumineszenzanzeige mit einem derartigen Material angegeben werden und ein Verfahren zur Herstellung derartiger Anzeigen.

Diese Aufgabe wird durch die in den unabhängigen Ansprüchen beschriebene Erfindung gelöst; Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen gekennzeichnet.

Die vorliegende Erfindung geht von einem bekannten ZnS : Mn-Phosphor mit folgenden Bestandteilen aus:

- (a) Phosphorpartikel einer Größe von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2,5  $\mu\text{m}$ , die aus Zinksulfid bestehen, in denen ungefähr 0,1 bis ungefähr 1,0 Gew.% Mangan enthalten ist;
- (b) ein Überzug aus Kupfersulfid auf den Phosphorpartikeln; und
- (c) ein dielektrisches Bindemittel.

Die Verbesserung dieses Phosphors gemäß der Erfindung besteht darin, daß im Kupfersulfid-Überzug der Phosphorpartikel Silber mit einem Gehalt von ungefähr 2 bis ungefähr 12 Gew.% bezogen auf Kupfer zugefügt wird. Dem dielektrischen Bindemittel wird gemäß der

Erfindung ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.% elementarer Schwefel bezogen auf die Phosphorpartikel zugesetzt. Diese Zusätze können unabhängig voneinander erfolgen, werden aber vorzugsweise in Kombination angewandt. Dieser verbesserte Phosphor wird in Elektrolumineszenz-Anzeigen allgemeiner Art oder des Matrixtyps eingesetzt.

Zur Herstellung dieses Phosphors wird dem üblicherweise verwendeten Kupfernitrat, das als wässrige Salzlösung vorliegt, eine ausreichende Menge von Sibernitrat zugefügt, um in den Überzug aus Kupfersulfid für die Phosphorpartikel die oben angegebene Menge von ungefähr 2 bis ungefähr 10 Gew.% Silber einzubauen.

In einem weiteren Verfahrensschritt kann dem Verdünner für den dielektrischen Binder elementarer Schwefel in einer Menge zugesetzt werden, die ausreicht, um ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.% elementaren Schwefel bezogen auf die Phosphorpartikel zuzusetzen. Wenn das Gewicht des Bindemittels ungefähr gleich dem des Phosphors ist, kann dieser Sachverhalt auch so ausgedrückt werden, daß von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.% Schwefel bezogen auf das dielektrische Bindemittel zugesetzt werden. Das dielektrische Bindemittel kann aus organischem Material bestehen, beispielsweise Nitrozellulose, oder aber aus anorganischen Stoffen, beispielsweise Zinnsulfid oder aus einem keramischen Material.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden nun anhand von Zeichnungen näher erläutert; es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Perspektivdarstellung eines Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeldes gemäß der Erfindung;

Fig. 2 eine vergrößerte Endansicht des Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeldes von Fig. 1, in dem Einzelheiten seines Aufbaus dargestellt sind und das längs der Linie 2-2 in Fig. 1 aufgenommen wurde.

Das Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld in Fig. 1 ist in einer Lage dargestellt, die entgegengesetzt zu der ist, in der sich das Feld bei der tatsächlichen Benutzung dem Betrachter zeigt. Ein Teil des Feldes ist in Fig. 2 in einer Lage senkrecht zu der wiedergegeben, in der es sich einem Betrachter bei der tatsächlichen Benutzung zeigt.

Feld 10 besteht aus einem Substrat 11, auf dem einseitig verschiedene und im folgenden beschriebene Komponenten aufgebracht sind. Diese Komponenten erzeugen Elektrolumineszenz an der Schnittstelle zwischen diesen Komponenten und dem Substrat 11. Das Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld soll von einem Beobachter 12 in Betrachtungsrichtung 13 durch das Substrat 11 beobachtet werden.

Die allgemeine Struktur und die Betriebsweise eines Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeldes sind im Stand der Technik bekannt; hierzu wird beispielsweise verwiesen auf E. L. Tannas, *Electroluminescent Displays*, Kapitel 8 in E. L. Tannas (Herausgeber), *Flat-Panel Displays and CRTs* (1984); US-Patent 37 31 353; US-Patent 38 69 646 und US-Patent 41 40 937. Die folgende Erläuterung soll jedoch das Verständnis der Erfindung auch ohne Bezugnahme auf den Stand der Technik erlauben.

Substrat 11 ist durchsichtig, eben und elektrisch nicht leitend. Die bevorzugten Materialien für Substrat 11 sind Gläser wie beispielsweise Natron-Kalkglas und Borosilikatglas.

Eine Vielzahl von zueinander parallelen durchsichtigen elektrisch leitfähigen Anoden 14 werden auf eine Seite des durchsichtigen elektrisch nicht leitenden Substrats 11 aufgebracht. Die Anoden 14 können aus Zinn-

oxid oder Indiumzinnoxid bestehen.

Eine phosphoreszierende Schicht mit einer Dicke von ungefähr 15 bis ungefähr 40 Mikrometer und vorzugsweise ungefähr 25 Mikrometer, die aus einer Vielzahl von untereinander parallelen Phosphorelementen 15 besteht, wird auf eine Seite des durchsichtigen elektrisch nicht leitenden Substrats 11 aufgebracht, und zwar über die durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden 14. Die Auftragsrichtung der untereinander parallelen Phosphorelemente 15 ist schräg und vorzugsweise senkrecht zu den durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden 14.

Phosphorelemente 15 enthalten Phosphorpartikel 16 (s. Fig. 2) einer Größe von ungefähr 0,1 bis ungefähr 2,5 Mikrometer und ein dielektrisches Bindemittel. Die Phosphorpartikel 16 bestehen aus Zinksulfid, in dem ungefähr 0,1 bis ungefähr 1,0 Gew.% und vorzugsweise ungefähr 0,4 Gew.% Mangan enthalten ist. Außerdem enthalten sie vorzugsweise ungefähr 0,05 Gew.% Kupfer. Auf den Phosphorpartikeln ist ein Überzug aus Kupfersulfid aufgebracht. Das dielektrische Bindemittel ist vorzugsweise organischer Natur, beispielsweise Nitrozellulose. Wie oben erwähnt, kann auch ein anorganisches Bindemittel, wie beispielsweise Zinnsulfid oder ein keramisches Material verwendet werden.

Gemäß der Erfindung werden Verbesserungen angebracht, die in der Zugabe von Silber zum Überzug aus Kupfersulfid auf den Phosphorpartikeln 16 bestehen, und zwar in einer Menge von ungefähr 2 bis ungefähr 12 und vorzugsweise ungefähr 5 bis ungefähr 10 und weiter vorzugsweise von ungefähr 8 Gew.% Kupfer im Überzug aus Kupfersulfid auf den Phosphorpartikeln. Eine weitere Verbesserung besteht in der Zugabe von ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.% und vorzugsweise von ungefähr 2 bis ungefähr 6 Gew.% von elementarem Schwefel bezogen auf das Gewicht der Phosphorpartikel zu dem organischen dielektrischen Bindemittel. Wenn das Bindemittel ungefähr das gleiche Gewicht wie die Phosphorpartikel aufweist, treffen die gleichen Prozentsätze für die Schwefelmenge im Bindemittel zu Prozentsätzen auf das Gewicht des Bindemittels.

Eine Vielzahl von untereinander parallelen elektrisch leitenden Kathoden 17, die vorzugsweise aus Aluminium bestehen, wird über die Phosphorelemente 16 gelegt, wobei jede Kathode 17 an ein Phosphorelement 16 angelegt wird. Wenn hier gesagt wird, daß die Phosphorelemente 16 in Streifen aufgebracht werden und daß die Kathoden 17 über die Phosphorelemente 16 gelegt werden, so soll damit die schließlich erreichte Konfiguration der Phosphorelemente 16 und der Lage der Kathoden 17 angegeben werden, nicht aber die Reihenfolge, in der das Gerät hergestellt wird. Es ist zweckmäßig, die Phosphorpartikel und das Bindemittel als dünne Schicht und das Aluminium für die Kathoden 17 als weitere dünne Schicht aufzutragen und dann beide gleichzeitig zu formatieren, um die Phosphorelemente 16 und die Kathoden 17 auszubilden. Wie im Stand der Technik bekannt ist, stehen auch noch anderen Verfahren zur gleichzeitigen Ausbildung von einzelnen Phosphorelementen und Elektroden zur Verfügung, die ebenfalls eingesetzt werden können.

Der Strom fließt später zwischen den Kathoden 17 und den Anoden 14, wobei zuerst die Abschnitte der Streifen aus organischen dielektrischem Bindemittel und den Zinksulfid : Manganteilchen, die mit Kupfersulfid überzogen sind, in eine Matrix aus elektrolumineszenten Pixeln 18 geformt werden und später in diesen Pixeln 18 eine Lumineszenz erzeugt wird. Der Strom

fließt im direkten Weg zwischen den Kathoden 17 und den Anoden 14, d. h. in den rechteckigen säulenförmigen Teilen der Phosphorelemente 15, die innerhalb der Rechtecke liegen, die auf der einen Seite durch die Breite der Anoden 14 und auf der anderen Seite durch die Breite der Kathoden 17 definiert werden. Jeder derartige rechteckige säulenförmige Teil der Phosphorelemente 15 ist ein Pixel 18. Jedes Pixel 18 kann unabhängig zum Lumineszieren gebracht werden, und zwar durch Schaltungen, die im Stand der Technik bekannt sind und jede Kombination der Kathoden 17 und der Anoden 14 im Zeitmultiplexverfahren sequentiell ansteuern.

Die Anoden 14 und Kathoden 17 weisen vorzugsweise einen gegenseitigen Mitte-zu-Mitte-Abstand von ungefähr 0,25 Millimeter auf, so daß sich eine Dichte von ungefähr 16 Pixel pro Quadratmillimeter oder 1600 Pixel pro Quadratzentimeter ergibt.

Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefelder 10 können mit folgenden Verfahrensschritten hergestellt werden:

(1) Auftragen einer Vielzahl von untereinander parallelen durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden 14, vorzugsweise Zinnoxid oder Indiumzinnoxid auf eine Seite eines durchsichtigen elektrisch nicht leitenden Substrats 11, vorzugsweise aus Natriumkalkglas oder Borosilikatglas;

(2) Herstellen eines homogenen Pulvers aus Zinksulfidkristallen mit ungefähr 0,1 bis ungefähr 1,0 und vorzugsweise 0,4 Gew.% Mangan und vorzugsweise ebenfalls 0,5% Kupfer, um Kristallkörner mit einer Größe zwischen 0,1 und 2,5 Mikrometern zu erhalten;

(3) Verteilen der Kristallkörner in eine wässrige Salzlösung, die ein Salz enthält, das aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus Kupferchlorid und Kupfernitrat besteht, so daß an der Oberfläche Zink durch Kupfer ersetzt wird und Zinksulfid : Mangan-Partikel erhalten werden, die mit Kupfersulfid überzogen sind;

(4) Mischen eines dielektrischen Bindemittels mit ausreichender Menge eines Verdünners, um ein dielektrisches Bindemittel mit einer Viskosität zu erhalten, die es ermöglicht, eine Mischung des dielektrischen Bindemittels, des Verdünners und der Zinksulfid : Mangan-Teilchen mit dem Kupfersulfidüberzug auf das durchsichtige elektrisch nicht leitende Substrat aufzutragen;

(5) Mischen der Mischung aus dielektrischem Bindemittel und Verdünner mit den Zinksulfid : Manganteilchen, die einen Kupfersulfidüberzug aufweisen;

(6) Anwenden der Mischung aus dielektrischem Bindemittel, Verdünner und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug auf das durchsichtige elektrisch nichtleitende Substrat 11, und zwar über die parallelen durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden (14) und in Streifen 15, die untereinander parallel laufen, jedoch schräg und vorzugsweise senkrecht zum Winkel der parallelen durchsichtigen elektrisch leitenden Anoden 14;

(7) Verdampfen des Verdünners aus der Mischung aus dem dielektrischem Bindemittel, dem Verdünner und den Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug, um eine Reihe von Streifen 15 aus dielektrischem Bindemittel und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug zu erhalten;

(8) Auftragen von Kathoden 17, wobei eine Kathode über jeden Streifen 15 aus dielektrischem Bindemittel und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug gelegt wird; und

(9) Anlegen eines ausreichend großen Formierstroms durch die Kathoden 17, das dielektrische Bindemittel und die Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfer-

sulfidüberzug und die Anoden 14, um Teile der Streifen aus dielektrischem Bindemittel und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug in eine Matrix aus elektrolumineszenten Pixeln 18 umzuwandeln.

Das Verfahren zur Herstellung eines homogenen Pulvers, in dem Kristalle aus Zinksulfid und Mangan und vorzugsweise auch Kupfer enthalten sind, ist im Stand der Technik gut bekannt. Kurz gesagt wird in einem derartigen Verfahren eine Lösung aus Salzen hergestellt, die ein gemeinsames Anion und die gewünschten Mengen von Kationen enthalten, beispielsweise Zinkacetat mit 0,4% Manganacetat und 0,05% Kupferacetat, und anschließend ein Ausfällungsmittel hinzugefügt, beispielsweise Thioacetamid, um ein Pulver aus Zinksulfid, Mangansulfid und Kupfersulfid in den gewünschten Proportionen auszufällen. Die Ausfällung wird dann in Essigsäure und entionisiertem Wasser gewaschen, in einer inerten Atmosphäre in einem SiO<sub>2</sub>-Schiffchen bei 960°C ausgeglüht, um das Zinksulfid zu rekristallisieren und das Pulver zu aktivieren; anschließend wird gewaschen, getrocknet und gesiebt, mit Kupfersulfid überzogen und wieder gewaschen, getrocknet und gesiebt.

Gemäß der Erfindung werden auch Verbesserungen durchgeführt, bei denen zu der wässrigen Salzlösung, in der ein Salz enthalten ist, das aus der Gruppe aus Kupferchlorid und Kupfernitrat ausgewählt wurde, eine ausreichende Menge von Silbernitrat zugesetzt wird, um dem Überzug der Phosphorteilchen aus Kupfersulfid Silber zuzusetzen, und zwar in einer Menge von ungefähr 2 bis ungefähr 12 Gew.% und vorzugsweise von ungefähr 5 bis ungefähr 10 Gew.% und weiter vorzugsweise ungefähr 8 Gew.% überzogen auf Kupfer im Überzug aus Kupfersulfid um die Phosphorpartikel; außerdem wird dem Verdünner für das dielektrische Bindemittel elementarer Schwefel zugesetzt, und zwar in einer Menge, die ausreicht, um ungefähr 1 bis ungefähr 10 Gew.% und vorzugsweise ungefähr 2 bis ungefähr 6 Gew.% des dielektrischen Bindemittels zu ergeben. Wird, wie oben erwähnt, das Silbernitrat zu dem wässrigen Salz zugegeben, sollte das Salz Kupfernitrat sein; wenn nicht, kann entweder Kupfernitrat oder Kupferchlorid verwendet werden.

Die wässrige Salzlösung besteht vorzugsweise aus einer Mischung aus Kupfernitrat und Silbernitrat, so daß die Kupfer- und Silberionen in einem Verhältnis zwischen 88 : 12 bis 98 : 2 vorliegen und vorzugsweise von 95 : 5 bis 90 : 10 und weiter vorzugsweise ungefähr 92 : 8, immer bezogen auf das Gewicht.

Die Menge von elementarem Schwefel im Verdünner reicht vorzugsweise aus, um ungefähr 2 bis 6 Gew.% der Phosphorpartikel zu ergeben (oder wenn Phosphor und Bindemittel mit gleichem Gewicht verwendet werden, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels). Es ist zweckmäßig, die Menge an elementarem Schwefel dadurch zu steuern, daß ausreichend elementarer Schwefel in den Verdünner gegeben wird, um den Verdünner mit gelöstem Schwefel zu sättigen, bevor das dielektrische Bindemittel mit dem Verdünner gemischt wird. Wenn der Verdünner verdampft, fällt der Schwefel aus und bildet einen Überzug für die Phosphorteilchen, die vorher mit dem Kupfersulfid überzogen wurden.

Die genaue Art des Verdünners ist nicht kritisch und bildet keinen Teil der Erfindung; für Bindemittel, wie beispielsweise Nitrozellulose, ist es zweckmäßig, einen Verdünner zu verwenden, der Toluol, Xylen, Isopropanol, Isobutylacetat, Aceton und Methyläthylketon enthält. Bei einem derartigen Verdünner wurde festgestellt, daß elementarer Schwefel bis zu 15 Milligramm

Schwefel von Milliliter Verdünner gelöst wurde.

Das bevorzugte Herstellungsverfahren läuft wie folgt ab. Nach der Sättigung des Verdünners mit Schwefel wird der überschüssige nicht gelöste Schwefel ausgefiltert. Zwei oder drei Teile von schwefelgesättigtem Verdünner wird dann mit einem Teil Nitrozellulose gemischt, um eine Bindemittellösung herzustellen. Zwei Milliliter der Bindemittellösung wird dann mit jedem Gramm der überzogenen Phosphorpartikel gemischt. Die Mischung wird mit Glasperlen geschüttelt, um eine homogene Mischung zu erzeugen. Diese Mischung wird dann gefiltert und auf das Substrat gesprüht (auf das vorher die Zinnoxid- oder Indiumzinnoxidanoden aufgebracht wurden); anschließend wird der Verdünner verdampft. Dadurch entsteht eine Schwefelschicht auf jedem Phosphorpartikel. Dann wird Aluminium auf die Phosphoreszenzschicht aufgedampft. Die Phosphoreszenzschicht und das Aluminium werden dann angeritzt, um parallele Streifen aus Phosphorelementen zu bilden, die senkrecht zu den Anoden verlaufen und bei der auf jeder eine Aluminiumkathode angebracht ist.

Zu diesem Zeitpunkt ist das Anzeigefeld noch nicht bereit, um als Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld arbeiten zu können, sondern es muß dazu noch einen Umwandlungsprozeß erleiden, in dem ein ausreichend starker Formierstrom durch die Kathoden, Phosphorelemente (Abschnitte aus dielektrischem Bindemittel und Zinksulfid : Manganteilchen mit ihrem Kupfersulfidüberzug) und die Anoden geschickt wird, um die Phosphorelemente in eine Matrix aus Elektrolumineszenz-Pixeln umzuwandeln. Dieser Umwandlungsprozeß ist im Stand der Technik bekannt und besteht kurz gesagt darin, einen Strom von 300 bis 600 Milliampere pro cm<sup>2</sup> durch die Phosphorelemente zu schicken, wobei anfänglich eine Spannung von 10 bis 15 Volt vorliegt. Dieser Umwandlungsprozeß führt zu einer Erhöhung des Widerstands der Photoelemente nahe beim Substrat, so daß der Strom absinkt. Nach dem anfänglichen Formieren wird die Spannung langsam erhöht und Strom und Leistung herabgesetzt, wobei darauf geachtet wird, daß nie eine Leistung von 1,25 Watt pro cm<sup>2</sup> überschritten wird. Es kann auch eine Impulsformierung, bei der diese Leistungsdichte kurzzeitig überschritten wird, Anwendung finden. Wird diese Leistungsdichte jedoch über einen längeren Zeitraum überschritten, besteht die Gefahr, daß die Temperatur über den Phasenübergangspunkt (103°C) des vorhandenen Kupfersulfids ansteigt. Ein derartiger Übergang ist unerwünscht, da er den Widerstand der Phosphorelemente in unschädlicher Weise erhöht, der später den Strom begrenzt und damit die erreichbare Spitzenhelligkeit.

Die Spannung wird schließlich auf ungefähr 60 oder 70 Volt erhöht, wobei dann ein leuchtender Film mit einer Dicke von ungefähr 1 Mikrometer benachbart zum Glassubstrat ausgebildet wurde. Das Feld kann dann als Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeld verwendet werden.

Man hat beobachtet, daß vier Ausfallmechanismen für die Phosphorelemente in Elektrolumineszenz-Matrixanzeigefeldern auftreten. Jedes verwendete Photoelement stellt tatsächlich einen Kondensator dar, der parallel zu einem Nebenschlußwiderstand und in Reihe zu einem Reihenwiderstand liegt. Ein Absinken der Kapazität des Kondensators wird als "weitere Formierung" bezeichnet, d. h. ein Fortschreiten des Formierprozesses über denjenigen Punkt, der zur Erzeugung der Lumineszenz wünschenswert ist. Eine Verringerung des Nebenschlußwiderstands wird als "Softening" bezeichnet. Ein



Ansteigen des Reihenwiderstandes wird als "Abflachen der Lastlinie" bezeichnet. Die vierte Ausfallart besteht allgemein in der chemischen Verschlechterung.

Die vorliegende Erfindung beeinflusst drei dieser vier Ausfallarten. Der beschriebene Zusatz von Silber trägt dazu bei, das weitere Formieren und das Abflachen der Lastlinie zu verhindern. Der beschriebene Zusatz von Schwefel trägt dazu bei, die allgemeine chemische Verschlechterung zu verhindern, und zwar durch Prozesse, die sonst Schwefel aus Zinksulfid entfernen (beispielsweise elektrochemische Zersetzung, Reaktion von Stickstoff, um Stickstoffsulfide zu erzeugen, oder Oxidation, um Schwefeldioxid oder Zinkoxid zu erzeugen). Wenn diese Prozesse ablaufen könnten, würden sie die Menge des vorhandenen Zinksulfids herabsetzen und dadurch den Betrag der Phosphoreszenz.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

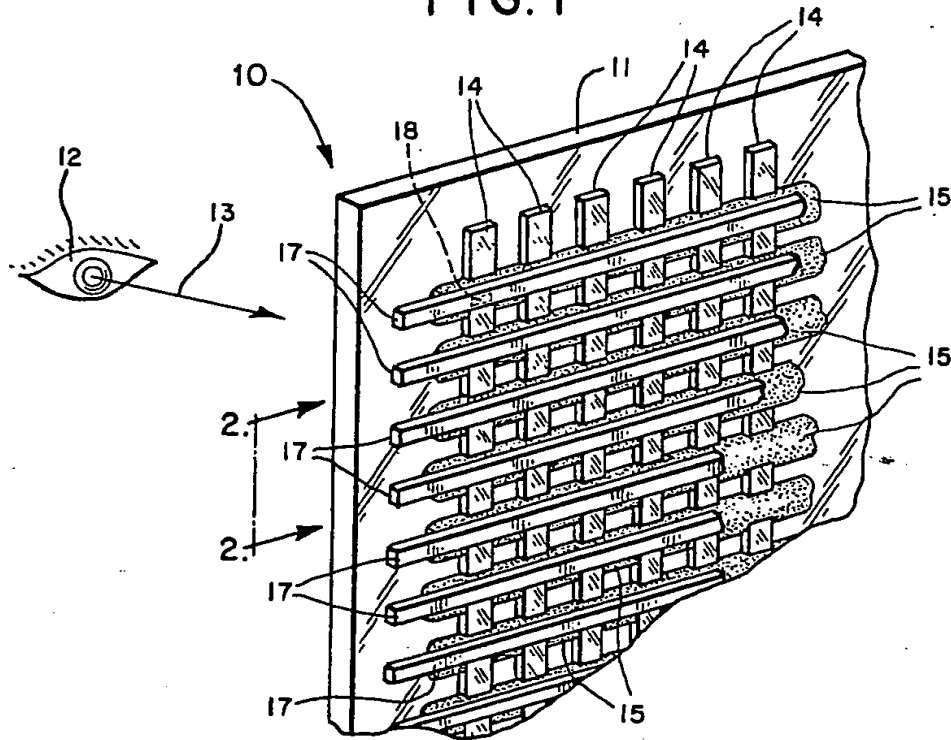


FIG. 2

